

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-308759

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月 4 日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 6 5

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-116606

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月21日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72)発明者 柏谷 貴重

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 定着ローラーにオイル塗布することなしに定着し離型性にも優れ、高品質の画像の得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも、着色剤、重合性単量体、極性成分を有する重合体及び／あるいは重合性単量体、及びポリアルキレンを含有し、懸濁重合法によって直接的に得られるトナーにおいて、①該ポリアルキレンの含有量がトナー重合性単量体 100 重量部に対し 10～40 重量部含有し、かつトナー表面成分比の X P S 測定における該ポリアルキレンの存在比が 5 w t % 未満であり、②該トナー粒子全体の 95～45 % の粒子の形状係数 S F 1 が 110 以上であることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、着色剤、重合性単量体、極性成分を有する重合体及び／あるいは重合性単量体、及びポリアルキレンを含有し、懸濁重合法によって直接的に得られるトナーにおいて、

該ポリアルキレンの含有量がトナー重合性単量体100重量部に対し10～40重量部含有し、かつトナー表面成分比のXPS測定における該ポリアルキレンの存在比が5wt%未満であり、

該トナー粒子全体の95～45%の粒子の形状係数SF1が110以上（5～55%の粒子の形状係数SF1が110未満）、であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該トナーの極性成分が、ポリエステル樹脂でありかつトナー樹脂成分100重量部に対し、0.1～10重量部含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該トナーのポリアルキレン成分のDSC法による融点が50～120℃であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該トナーのポリアルキレン成分が、パラフィンワックスであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法に用いるトナーとしては、一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を溶融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0003】 この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならない。ところがこういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。更に、このように脆性の高い材料は、複写機等現像用を使用する際、更なる微粉碎ないしは粉化を受けやすい。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合いによっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。また、破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0004】 一方、これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0005】 この方法は、粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生ぜず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。また、分級工程の省略をも可能にするため、エネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果が大きい。

【0006】 更に近年、電子写真用フルカラー複写機等の画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。即ち、一般の写真、カタログ或は地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。

【0007】 また、最近デジタルな画像信号を使用している電子写真用フルカラー複写機の如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度を変えることによって表現されている。

【0008】 ところがドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題がある。

【0009】 更に、画質を向上させる為に、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性が更に困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

【0010】 上記要求に対しても、重合法によるトナーが注目されている。

【0011】 一方、近年、トナーの定着性においても、オフセットの防止等を達成しつつ、ウェイト時間が短く低消費電力で定着が可能であることが要求されている。

【0012】 更に、多様な複写ニーズに伴ない、フルカラー複写機が普及しているが、現在のフルカラートナーの定着方法においては、定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することにより、定着ローラーからのトナーの離型性を与えオフセットを防いでいる。しかしながら、このような離型剤を塗布した画像形成方法においては、以

下のような問題が生じていた。

【0013】即ち、オイル等の離型剤をローラーに塗布する現行の定着システムにおいては、装置本体の構成が複雑になることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまとう。

【0014】従って、こうした問題に対して、オイル塗布を必要としない定着システムの確立と、それを達成するための新規トナーの開発にかかる期待は大なるものである。

【0015】上記の課題に対して、ワックス等の離型剤を含有させたトナーや、懸濁重合法トナーが提案されている。

【0016】先に述べたようにこの懸濁重合法トナーは、重合性単量体及び着色剤（更に必要に応じて、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。

【0017】即ち、この懸濁重合法では、水という極性の大きな分散媒中で単量体組成物の液滴を生成せしめる為、単量体組成物に含まれる成分のうち、極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在し易く、一方、非極性の成分は表層部には存在しないという、いわゆるカプセル構造をとる。そこで、この製法上の特徴を活用すれば、粉碎法等の他の製造法では使用することのできない低融点のワックスをトナー中に含有させることが可能となる。

【0018】懸濁重合法によるトナーは、以上の様な低融点のワックスの内包化により、耐ブロッキング性と低温定着という相反する性能を両立することが可能である。即ち、低融点ワックスがトナー中に内包化されていることにより、耐ブロッキング性能を低下させることなく、一方、低温で溶融し得るワックスの存在によりトナー中の熱伝導性が向上し、その結果、低温定着が可能となる。また更に好ましいことには、定着時に溶融したワックスが離型剤としても働く為、定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【0019】しかしながら、近年の複写機の高速度化、更には省エネルギー化に伴い、トナーの更なる低温定着性及び耐オフセット性が求められている。また、本発明者らは、この懸濁重合トナー中に低温溶融のワックスを通常の混練・粉碎によるトナー製造方法では製造することが不可能なぐらいワックス成分を多量に含有させると、ワックス成分のトナー表面における存在量が増加し、耐久における画質劣化を生じることを見出している。

【0020】更に、重合トナーの固有の問題として、従

来の懸濁重合法で得られるトナーは球状であり、高密度の現像性を有しており、初期画質は向上するものの、粉碎法によるトナーに比べ流動性付与の目的で添加している現像剤表面の外添剤の劣化、すなわちトナー表面への埋没が生じ現像性、転写性の低下に伴う画質劣化を生じやすい。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0022】即ち本発明の目的は、低温定着性、耐オフセット性に優れ、かつ、高画質（細線再現性、ハイライト階調性）であり、耐久特性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0023】更に本発明の別の目的は、定着ローラーにオイル塗布することなしに定着し離型性にも優れ、高品質のフルカラー画像を入手することが出来る静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。

【0025】すなわち、少なくとも、着色剤、重合性単量体、極性成分を有する重合体及び／あるいは、重合性単量体及びポリアルキレンを含有し、懸濁重合法によって直接的に得られるトナーにおいて、該ポリアルキレンの含有量が重合性単量体100重量部に対して10～40重量部含有し、かつトナー表面成分比のXPS測定における該ポリアルキレンの存在比が5wt%未満であり、該トナー粒子全体の95～45%の粒子の形状係数SF1が110以上（5～55%の粒子の形状係数SF1が110未満）、であることを特徴とする静電荷像現像用トナーによって達成される。

【0026】更に本発明の目的を達成するための好ましい構成としては、該トナーの極性成分がポリエステル樹脂でありかつトナー樹脂成分100重量部に対し0.1～10重量部含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーであることが挙げられる。

【0027】また別の構成としては、該トナーに含有するポリアルキレン成分のDSC法による融点が50～120℃であることが挙げられる。

【0028】更にまた別の構成としては、該トナー中に含有するポリアルキレン成分がパラフィンワックスであることが挙げられる。

【0029】以下、本発明を詳細に説明する。

【0030】本発明者等は、粉碎法トナーに比べ重合法によるトナーは、初期画質は向上するが、耐久における画質劣化、特にベタ画像による転写不良が生じることを見出した。これは、粉碎法に比べトナー表面積が小さく更には球形ということでキャリア、現像スリーブ、ブレード等による表面のダメージを受けやすいことに起因

するものと考えられる。すなわち、トナーに対して流動性を付与する目的で外添する外添剤が、トナー中へ埋没することに起因しており、ドラムへの付着力が増加し転写性を低下させていることに起因している。

【0031】本発明者等は、鋭意検討の結果、トナー粒子全体の発明の割合で球形のトナー中に不定形のトナーを存在させることにより、良好な画質を維持しつつ、耐久によるベタ画像の転写不良を解決することを見出した。

【0032】これは、ドラム上の付着力が球形のみで形成されたトナー層に比べ一部、不定形にすることによりトナー層のバックリング状態が変り、軽減するものと考えられる。

【0033】球状のトナーがより高画質を達成する理由としては、よりドラム上の潜像に対し忠実であり、より高密度現像が可能であることが挙げられる。本発明は、いかに球形における高密度現像性を損うことなくトナーに耐久性を付与するかを目的とし、検討されたものである。

【0034】本発明は、トナー粒子全体の5～55%の粒子の形状係数SF1が110未満であり、かつ粒子全体の95～45%の粒子の形状係数SF1が110以上であることを最大の特徴とする。

【0035】ここでいう粒子の形状係数SF1とは、

【0036】

【数1】

$$SF1 = \frac{(\text{最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

で表わされ、粒子の歪み性を表わすものである。

【0037】SF1=100の場合は球形であり、SF1が110未満ではほぼ球形に近い形状をしている。SF1が110以上では、形状は楕円状あるいは扁平状となる。

【0038】本発明においてトナー粒子のSF1が110未満のものが5%以下の場合は初期画質の向上が見られず、SF1が110未満のものが55%を超える場合は画質の耐久劣化を生じる。なお、本発明における形状係数SF1は、ニレコ社製LUZEXIIIにより画像処理を行い上式より算出した。

【0039】本発明のより好ましくは、形状係数SF1が110未満のものが10～40%、110以上のものが90～60%であることが望ましい。

【0040】更に本発明のトナーの形状係数SF1の中心値は、145以下であることが望ましく、SF1の中心値が145を超える変形をさせると、初期画質の向上が妨げられる。より好ましくはSF1の中心値は、130以下である。

【0041】更には、本発明者等は、トナー表面に存在するポリアルキレン量が、耐久画質劣化に及ぼす影響が

大きく、その存在量がXPSの測定による成分組成比分析において該ポリアルキレンの存在比が5wt%未満であることが必要であることを見いだした。より好ましくは1wt%未満である。これは、耐久によりトナー表面に存在する外添剤が、前記のようにトナー中へ埋没する状態になったとき、該ポリアルキレン成分が表面に5wt%以上存在すると、トナー同士さらには、トナーとドラム表面、トナーとキャリアあるいはスリーブ表面との付着力が大きく、転写性、現像性の劣化を生じるからである。

【0042】一方、本発明は、本発明の目的の一つとしての低温定着性、オイル塗布なしの定着、耐オフセット性を達成する構成として、該ポリアルキレンを重合性単量体100重量部に対して10～40重量部含有することを特徴としている。ポリアルキレン量が10重量部未満の場合は低温定着性、耐オフセット性が低下し、40重量部を超える場合はトナーのブロッキング性、現像性が劣化する。

【0043】本発明のXPSによるトナー表面の分析は、以下の測定装置、測定条件が例示できる。

【0044】(手法) X線光電子分光法(XPS)

(装置) VG社製ESCALAB5

(測定条件)

X線源 ; MgK $\alpha_{1,2}$

X線出力 ; 8kV, 20mA

アナライザーモード ; constant analyzer

energy (CAE) mode pass

energy wide scan 50eV, narrow scan 20eV

分解能 ; Ag3d $_{5/2}$ FWHM=1.0eV

スリット ; A4

真空度 ; 1×10^{-9} Torr

横軸補正 ; 中性炭素のC1sピーク値を284.6eVにした。

【0045】更に本発明の特徴の一つは、少なくとも、極性成分を有する重合体及び/あるいは、重合性単量体を含有し、懸濁重合法によって直接的にトナーを得ることにある。

【0046】本発明者らは上記構成でトナーを得ることにより含有したポリアルキレンを芯としたカプセル構造をとることを見出した。

【0047】本発明の目的を達成する好ましい構成としては、上記極性成分がポリエステル樹脂でありかつトナー樹脂成分100重量部に対し0.1～10重量部含有することが挙げられる。

【0048】ここでポリエステル成分が0.1重量部未満の場合、カプセル構造が完全に保てず、得られたトナーは耐久性にやや劣るものとなる。一方、その含有量が10重量部を超える場合、ポリエステルと、トナー中に

含有するポリアルキレンとの相溶性の違いから、系が不安定化し、顔料分散性等に問題を生じる。ポリエステル成分のより好ましい含有量としては、トナー樹脂成分に対し0.5～5wt%である。

【0049】以上、上記した通り、本発明は、ポリアルキレンを多量に含有し、かつその表面存在量を規制しかつ粒子形状分布を規定することにより、初めて、定着性、耐オフセット性、高画質、耐久性に優れたトナーが得られるものである。

【0050】すなわち、ポリアルキレン量が本発明範囲外であると本発明の目的の一つである低温定着ならびにオイル塗布することなく定着することは不可能であり、また更にはその表面存在量が本発明の範囲外である場合及び／あるいは、トナー粒子の形状係数が本発明の範囲外である場合、初期画質の向上ならびに耐久画質劣化防止は達成されないものである。

【0051】上記重合トナーに使用できる重合性単量体としては、スチレン・o-メチルスチレン・m-メチルスチレン・p-メチルスチレン・p-メトキシスチレン・p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸n-プロピル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアリル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸n-プロピル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアリル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0052】本発明は、極性成分を必須としている。上記単量体中に極性成分を含む構成としては、上記単量体中の極性成分を有する、単量体を含有するか、又は、下記に示す極性成分を含有する重合体を含有するかもしくは併用することが好ましい。

【0053】本発明に用いる単量体に含有する極性成分を有する重合体、共重合体としては以下のものが挙げられる。

【0054】メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなど含窒素単量体の重合体もしくはスチレン・不飽和カルボン酸エステル等との共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩

化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸・不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはスチレン系単量体等との共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂等が挙げられる。特にポリエステル樹脂を含有することが好ましくよりカプセル性が保たれる。これら、極性重合体・共重合体の添加量としてはトナー樹脂全量に対し、0.1～10重量部が好ましい。更に好ましくは0.5～5重量部である。

【0055】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、C. I. ダイレクトレッド1, C. I. ダイレクトレッド4, C. I. アシッドレッド1, C. I. ベーシックレッド1, C. I. モーダントレッド30, C. I. ダイレクトブルー1, C. I. ダイレクトブルー2, C. I. アシッドブルー9, C. I. アシッドブルー15, C. I. ベーシックブルー3, C. I. ベーシックブルー5, C. I. モーダントブルー7, C. I. ダイレクトグリーン6, C. I. ベーシックグリーン4, C. I. ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS, ハンザイエローG, パーマネントイエローNCG, タートラジンレーキ, モリブデンオレンジ, パーマネントオレンジGTR, ベンジジンオレンジG, カドミウムレッド, パーマネントレッド4R, ウォッチングレッドカルシウム塩, ブリリアントカーミン3B, ファストバイオレットB, メチルバイオレットレーキ, 紺青, コバルトブルー, アルカリブルーレーキ, ビクトリアブルーレーキ, キナクリドン, ローダミンレーキ, フタロシアニンブルー, ファーストスカイブルー, ピグメントグリーンB, マラカイトグリーンレーキ, ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。本発明においては重合法を用いてトナーを得る為、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系は、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。カラートナーとしては、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、フタロシアニン系シアン顔料から選択して用いることが望ましい。

【0056】トナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性粉を含有せしめても良い。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末若しくは、マグネタイト、フェライトなどの化合物がある。特に、本発明においては、重合法を用いてトナーを得る為、磁性体の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う

必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。

【0057】本発明で用いるポリアルキレンとしては、パラフィン類、オレフィン類等のワックスから選ばれるが、DSC法による融点が50～120℃であることが好ましく、更には含有量として重合性単量体100重量部に対して10～40重量部が好ましく、より好ましくは15～30重量部である。

【0058】本発明におけるDSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えばパーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。測定法は、ASTM D3418-82に準じて行う。融点は、測定された最大吸熱ピークの温度とした。

【0059】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性・水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料・トリフェニルメタン系染料・四級アンモニウム塩・グアニジン誘導体・イミダゾール誘導体・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物・含金属モノアゾ系染料化合物・尿素誘導体・スチレン-アクリル酸共重合体・スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0060】これら荷電制御剤の添加量としては、0.1～10重量%が好ましい。

【0061】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過氧化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体の0.5～20重量%の添加量が好ましく、単独で、又は、併用しても良い。

【0062】また、本発明では、分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15重量%である。

【0063】各種トナー特性付与を目的とした添加剤としては、トナー中に、あるいはトナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、

電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0064】1) 流動性付与剤：金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど)・フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0065】2) 研磨剤：金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)・金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)。

【0066】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)など。

【0067】4) 荷電制御性粒子：金属酸化物(酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど)など。

【0068】これらの添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1～10重量部が用いられ、好ましくは、0.1～5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

【0069】本発明において用いられる分散媒には、いずれか適当な安定化剤を使用する。例えば、無機化合物として、リン酸三カルシウム・リン酸マグネシウム・リン酸アルミニウム・リン酸亜鉛・炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム・水酸化カルシウム・水酸化マグネシウム・水酸化アルミニウム・メタケイ酸カルシウム・硫酸カルシウム・硫酸バリウム、ベントナイト・シリカ・アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ゼラチン・メチルセルロース・メチルヒドロキシプロピルセルロース・エチルセルロース・カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩・ポリアクリル酸及びその塩・デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら安定化剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0070】これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中に該無機化合物を生成させても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0071】また、これら安定化剤の微細な分散の為に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進する為のものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム・テトラデシル硫酸ナトリウム・ヘンタデシル硫酸ナトリウム・オクタデシル硫酸ナトリウム・

オレイン酸ナトリウム・ラウリル酸ナトリウム・ステアリン酸カリウム・オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0072】本発明で用いられる重合トナーは以下の如き方法にて得られる。即ち、重合性単量体中に離型剤・着色剤・荷電制御剤・重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー・ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に $30\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は 40°C 以上、一般的には $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合においては、通常単量体系100重量部にたいして水300～3000重量部

モノマー：	スチレン	1650g
	n-ブチルアクリレート	350g
着色剤：	銅フタロシアニン顔料	100g
荷電制御剤：	ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	20g
極性レジン：	ポリエステル	80g
離型剤：	パラフィンワックス（融点 70°C ）	600g

【0078】上記処方をもとに 60°C に加温し、アトライター（三井三池化工機（株）製）を用いて、 200rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）100gを溶解し、重合性単量体組成物を調整した。前記、水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、 70°C 、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモミキサー（特殊機化工業（株）製）にて 10000rpm で20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、 80°C に昇温し、10時間反応させた。

【0079】この時の形状係数は、ほぼ60%の粒子がSF1 110未満であり、その中心値が109であった。粒度は重量平均径約 $7.2\mu\text{m}$ であった。

【0080】この重合が終了した懸濁液を 70°C に温度を下げ、高速剪断分散できる分散機に投入し、形状変形処理を行った。変形処理後は、その懸濁液を急冷した。このときの形状係数は、SF1 110未満が粒子全体の20%であり、SF1 110以上のものが残り80%を占めるものであった。尚、SF1の中心値は124であった。

【0081】この後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシ

を分散媒として使用するのが好ましい。

【0073】本発明において、トナー粒子の変形は、重合終了後、トナー樹脂のDSCによる吸熱ピークのオンセット温度以上の温度において衝撃力を与えることにより容易に行うことができる。

【0074】装置としては、既知の分散機、攪拌機、表面改質装置が挙げられる。

【0075】また、本発明のトナー粒子形状の割合を満たすのであればいかなる方法でも可能であり、変形させた粒子と、処理しない粒子を混合して本発明の形状の割合を満足するようにしてもかまわない。

【0076】

【実施例】

実施例1

イオン交換水7100gに、 $0.1\text{M}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液4500gを投入し、 70°C に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、 12000rpm にて攪拌した。これに $1.0\text{M}-\text{CaCl}_2$ 水溶液68gを徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

【0077】一方、

ウムを溶解させた後、ろ過、水洗乾燥をして、着色懸濁粒子を得た。更に、BET法による比表面積が、 $200\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.8重量部を外添し、懸濁重合トナーを得た。このトナー5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95重量部を混合し、現像剤とした。尚、トナーの表面のパラフィンワックスの存在比は、XPS測定の結果、3.1wt%であった。

【0082】この現像剤及びトナーを市販のコピー機であるCLC500（キヤノン（株）製）の改造機に入れ耐久評価を行った。尚、定着装置はオイル塗布機能のないフッ素系のローラーを使用した。また、プロセススピードは、 $140\text{mm}/\text{sec}$ とした。耐久20,000枚においても画質、濃度共に安定したものとなった。初期画質についても優れたものであった。結果を表1、表2に示す。

【0083】比較例1

実施例1の形状変形処理をせずにトナー化したものを実施例1同様に評価をしたところ、耐久2000枚付近より画質の低下を生じるようになった。結果を表1、表2に示す。

【0084】実施例2～3、比較例2

実施例1と比較例1のトナーを混合し、表1、表2に示す形状係数SF1を有するトナーを得た。これらトナーを実施例1と同様評価した。その結果についても表1、表2に示す。

【0085】比較例3

実施例1と同様の樹脂組成で粉碎法によりトナーの作製を試みたがパラフィンの含有量が多いため、粉碎物が得られなかった。

【0086】そこでパラフィンワックスを樹脂成分に対し5重量部加えトナーを得た。このときSF1 110%以上は90%の存在比でありその中心値は150であった。評価の結果、耐久において画質の維持はするものの、初期画質はやや劣るものであった。結果を表1、表2に示す。

【0087】実施例4

実施例1の極性成分ポリエステル樹脂に対してスチレン-アクリル酸共重合体(Av=25)を代替し、懸濁重合トナーを得た。その後実施例1同様に異形化処理し、表1、表2に示す物性値のトナーを得、評価した。その結果、画質の耐久性は、良好であった。また、定着性も

良好であった。

【0088】比較例4

実施例1のパラフィンワックス含有量30重量部を5重量部にして同様にトナーを得た。その物性値は表1、表2に示す。評価の結果、画質の耐久性は良好であったが、非オフセット領域が狭くオフセットが発生した。

【0089】比較例5

実施例1のパラフィンワックスに対して低分子量ポリオレフィン(mp. 124℃)含有量11重量部にして同様にトナーを得た。その物性値は表1、表2に示す。評価の結果、画質の耐久性は良好であったが、低温定着性に劣るものであった。

【0090】比較例6

実施例1から極性成分ポリエステル樹脂を除く系で、実施例1同様にトナーを得た。物性は表1、表2に示される通りだが、XPS測定におけるパラフィンワックスのトナー表面の存在量は7.5wt%であった。画質評価の結果、10,000枚において画質の劣化を生じた。

【0091】

【表1】

	形状係数SFI		極性成分		ポリアルキレン種 (mp.°C)	含有量 (重量部)	トナー表面における ポリアルキレン量 (XPS) (wt %)
	110 % 以上比率	中心値	種	含有量 (重量部)			
実施例 1	80	125	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
実施例 2	70	119	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
実施例 3	60	112	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
実施例 4	70	120	スチレン-アクリル酸共重合体	4	パラフィンワックス (70)	30	4.7
比較例 1	40	109	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
比較例 2	44	105	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
比較例 3	90	150	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	5	4.3
比較例 4	80	124	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	5	0.5
比較例 5	80	123	ポリエステル	4	低分子量ポリオレフィン ワックス (124)	11	4.9
比較例 6	80	123	-	-	パラフィンワックス (70)	30	7.5

【0092】

【表2】

	画質評価				定着性評価
	初期	耐久枚数			オイル塗布なしの定着性 (耐オフセット性)
		2000	10,000	20,000	
実施例 1	○	○	○	○	良
実施例 2	○	○	○	○	良
実施例 3	◎	◎	○	○	良
実施例 4	○	○	○	○△	良
比較例 1	◎	△	×	－	良
比較例 2	◎	△	×	－	良
比較例 3	△	△	△	△	不良 (オフセット発生)
比較例 4	◎	○	○	○	不良 (オフセット発生)
比較例 5	○	○△	○△	○△	良 (低温定着性×)
比較例 6	○	○△	△	△	良

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、定着ローラーにオイル塗布することなしに定着し離型性、耐オフセット性にも

優れ、耐久中、高品質の画像を安定して得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 功二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 石山 孝雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内